

**Process for the preparation of highly concentrated dye solutions of cationic dyes****Publication number:** DE3602587 (A1)**Publication date:** 1987-07-30**Inventor(s):** HOHMANN KURT [DE]; MISCHKE PETER DR [DE]**Applicant(s):** HOECHST AG [DE]**Classification:**

**- international:** C09B44/00; C09B 44/18; C09B67/34; C09B44/00; C09B 67/00;  
(IPC1-7); C09B1/00; C09B23/00; C09B25/00; C09B47/04;  
C09B51/00; C09B55/00; C09B56/02; C09B56/12; C09B69/06;  
C09B44/18; C09B67/36; C09B67/44; D06P1/41

**- European:** C09B44/00B; C09B44/18; C09B67/00P4B

**Application number:** DE19863602587 19860129**Priority number(s):** DE19863602587 19860129**Also published as:**

DE3602587 (C2)

**Cited documents:**

DE2616412 (B2)

DE1940224 (B2)

DE1619573 (B)

DE1240036 (B)

DE2940849 (A1)

more &gt;&gt;

**Abstract of DE 3602587 (A 1)**

Concentrated dye solutions of quaternised dyes are prepared, simply, by quaternisation of basic dyes, which involves first mixing only part of the dye base to be quaternised in the minimum quantity of water or in a mixture of water with a water-miscible organic solvent and, optionally, with that quantity of the acid acceptor which is necessary for this purpose, and carrying out the quaternisation in the presence of the acid acceptor with the necessary (partial) quantity of alkylating agent, and adding further portions and/or remaining portions of dye base to be reacted and the corresponding quantity of the acid acceptor, and reacting this mixture with the remaining quantity of alkylating agent which is required for this purpose and carrying out quaternisation.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(11) **DE 3602587 A1**

(51) Int. Cl. 4:  
**C09B 69/06**

C 09 B 67/44  
C 09 B 67/36  
C 09 B 44/18  
D 06 P 1/41  
// C09B 56/02,56/12,  
55/00,51/00,47/04,  
25/00,23/00,1/00

(21) Aktenzeichen: P 36 02 587.9  
(22) Anmeldetag: 29. 1. 86  
(43) Offenlegungstag: 30. 7. 87



(71) Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:  
Hohmann, Kurt, 6078 Neu-Isenburg, DE; Mischke, Peter, Dr., 6232 Bad Soden, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Farbstofflösungen kationischer Farbstoffe

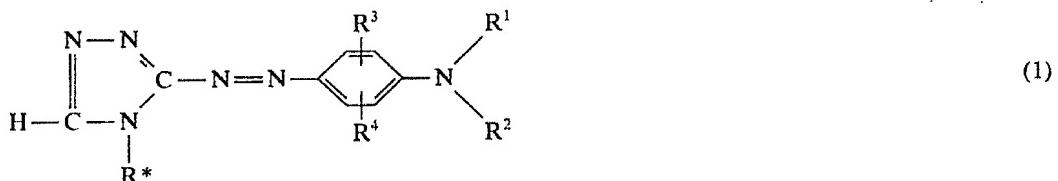
Konzentrierte Farbstofflösungen von quaternierten Farbstoffen werden in einfacher Weise durch Quaternierung von basischen Farbstoffen hergestellt, indem man zunächst nur einen Teil der zu quaternierenden Farbstoffbase in einer möglichst geringen Menge Wasser oder einem Gemisch aus Wasser mit einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösemittel und gegebenenfalls mit der hierfür erforderlichen Menge an dem Säureakzeptor vermischt und die Quaternierung in Gegenwart des Säureakzeptors mit der dazu erforderlichen (Teil-)Menge an Alkylierungsmittel durchführt und in dem entstandenen Reaktionsgemisch weitere Anteile bzw. restliche Anteile an umzusetzender Farbstoffbase sowie die entsprechende Menge an dem Säureakzeptor zugibt und mit der restlichen, hierfür erforderlichen Menge an Alkylierungsmittel umsetzt und quaterniert.

**DE 3602587 A1**

**DE 3602587 A1**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Farbstofflösungen von quaternierten Farbstoffen durch Quaternierung von basischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst nur einen Teil der zu quaternierenden Farbstoffbase in einer möglichst geringen Menge Wasser oder einem Gemisch aus Wasser mit einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösemittel und gegebenenfalls mit der hierfür erforderlichen Menge an dem Säureakzeptor vermengt und die Quaternierung in Gegenwart des Säureakzeptors mit der dazu erforderlichen (Teil-)Menge an Alkylierungsmittel durchführt und in dem entstandenen Reaktionsgemisch weitere Anteile bzw. restliche Anteile an umzusetzender Farbstoffbase sowie die entsprechende Menge an dem Säureakzeptor zugibt und mit der restlichen, hierfür erforderlichen Menge an Alkylierungsmittel umsetzt und quaterniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zugabe von Farbstoffbase, Säureakzeptor und Alkylierungsmittel in einer Reihe von Teilschritten bzw. kontinuierlich durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Farbstoff der allgemeinen Formel (1)



in welcher

R\* ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Carbamoyl, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, Carbophenoxy, Hydroxy, Cyan, Chlor und Phenyl substituiert sein kann,

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist, die durch eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe, ein Chloratom oder einen Phenylrest substituiert sein kann,

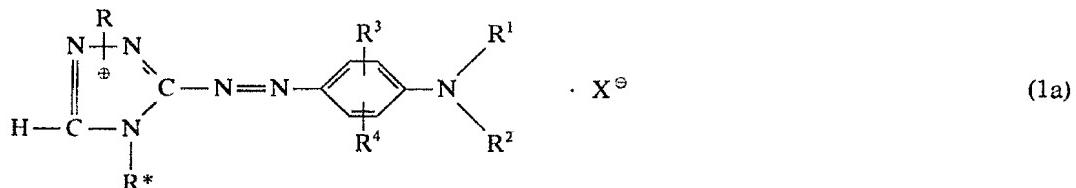
R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist, die durch eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe, ein Chloratom oder einen Phenylrest substituiert sein kann, oder

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom einen Piperidin- oder Morphinring bilden,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und

R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

zur quaternierten Azoverbindung der allgemeinen Formel (1a)



in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R\* die obengenannten Bedeutungen haben, R\* jedoch nicht für ein Wasserstoffatom steht, R eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet und X(-) für das Methosulfat- oder Ethosulfat-Anion steht, umgesetzt.

4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Farbstofflösungen zur Herstellung von lagerstabilen Flüssigpräparationen für das Färben und Bedrucken von Fasermaterial.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der kationischen Farbstoffe. Die Handhabung kationischer Farbstoffe in Form pulverförmiger Einstellungen in der Textil-, Papier- und Lederindustrie ist häufig mit einer unhygienischen Staubentwicklung mit allen bekannten unangenehmen Begleiterscheinungen verbunden. Diese Nachteile lassen sich durch die Verwendung von Flüssigeinstellungen (flüssigen Farbstoffpräparationen) umgehen, zu deren Herstellung bereits eine Reihe von Vorschlägen gemacht wurden (s. die deutschen Auslegeschriften Nrs. 12 40 036, 16 19 573 und 19 40 224, die deutsche Offenlegungsschrift 29 40 849 und die europäische Patentschrift 00 12 053), die jedoch mit mehr oder minder großen technischen Nachteilen behaftet sind. Denn neben den vielfältigen Anforderungen, die an solche flüssigen Farbstoffpräparationen gestellt werden, die einwandfreie Lagerstabilität in einem weiten Temperaturbereich, leichte Mischbarkeit mit Wasser und anderen flüssigen Farbstoffpräparationen, Vermeidung von brennbaren organischen Lösemitteln und möglichst hohe Farbstoffkonzentrationen zur Verringerung von Transport- und Verpackungskosten, soll die Herstellbarkeit dieser möglichst konzentrierten flüssigen Farbstofflösungen ohne großen technischen Aufwand in einwandfrei reproduzierbarer Form möglich sein.

So wird die Herstellung von stabilen konzentrierten Flüssigpräparationen durch einfaches Auflösen der quaternierten Farbstoffe bereits dadurch erschwert oder gar unmöglich gemacht, da die nach üblichen Quaternierungs- und Fällungsverfahren erhaltenen Farbstoffpulver der quaternierten Farbstoffe meist einen hohen Anteil an anorganischen Salzen sowie ungünstige Anionen, wie bspw. Chlorid-, Sulfat- und Tetrachlorozincat-Anionen, die jedoch für die Isolierung der quaternierten Farbstoffe aus wäßriger Lösung notwendig sind, enthalten. Dagegen werden bei Herstellungsverfahren durch Quaternierung der Farbstoffbasen ohne Zwischenisolierung des Farbstoffsalzes die Lösungen mit den quaternierten Farbstoffen nur in Farbstoffkonzentrationen erhalten, die für die Praxis zu niedrig sind (vgl. hierzu die deutsche Offenlegungsschrift 25 06 444 und die deutsche Auslegeschrift 26 16 412).

Um diese Nachteile zu beheben, hat man durch Einwirkung von Alkali auf kationische Farbstoffsalze versucht, die freien Carbinolbasen herzustellen und diese in carbonsaure Salze, wie Acetate und Formate, umzuwandeln, die stabile hochkonzentrierte Farbstofflösungen ergeben (s. bspw. hierzu europäische Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 00 41 926). Leider sind viele freie Farbstoffbasen von technisch wertvollen kationischen Farbstoffen, wie zum Beispiel der Triazolium- und Thiazolium-Azofarbstoffe, instabil und somit für die Herstellung von flüssigen Farbstoffpräparaten nach diesem Verfahren nicht geeignet.

Eine weitere Variante zur Herstellung hochkonzentrierter Flüssigpräparationen ist aus der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 00 19 577 bekannt, nach der die nach der Quaternierung erhaltene wäßrige Lösung bzw. Emulsion des quaternierten Farbstoffes bei einer Temperatur zwischen 10 und 95°C mit einem Elektrolytsalz gesättigt wird, so daß sich zwei Flüssigphasen ausbilden. Die hochkonzentrierte Farbstofflösung wird hiervon abgetrennt und zur Herstellung von Flüssigpräparationen verwendet. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen allerdings darin, daß hier eine technische Trennung zweier tiefgefärbarer Flüssigphasen durchgeführt werden muß, daß der hohe Salzgehalt der wäßrigen Phase zu einer erheblichen Abwasserbelastung führt und daß diese Verfahrensweise auf solche Farbstoffe beschränkt ist, die nach dem Elektrolytzusatz eine Flüssigphase bilden.

Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise hochkonzentrierte Farbstofflösungen von quaternierten Farbstoffen auf technisch einfache und gut reproduzierbare Weise herstellen kann, wenn man bei der Quaternierungsreaktion nicht wie üblich die gesamte, für den Ansatz benötigte Menge an Farbstoffbase, sondern zunächst nur einen Teil davon mit der geringstmöglichen, zum Rühren gerade noch ausreichenden Menge an dem Löse- bzw. Verdünnungsmittel, wie insbesondere Wasser oder auch ein Gemisch aus Wasser mit einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösemittel, und gegebenenfalls mit der für die Quaternierung erforderlichen Menge an Säureakzeptor oder einer Teilmenge davon vermengt und die Quaternierung in Anwesenheit des Säureakzeptors mit der dazu erforderlichen (Teil-)Menge an Alkylierungsmittel durchführt und in dem so gebildeten flüssigen Reaktionsgemisch, das hervorragende Lösungs-, Dispergier- und Emulgierenschaften für weitere Anteile an umzusetzender Farbstoffbase besitzt, die weitere Quaternierung durch Zugabe von weiteren Teilen bzw. der restlichen Menge an der Farbstoffbase, an Säureakzeptor und Alkylierungsmittel in dem so sich bildenden rührfähigen Gemisch fort- und zu Ende führt.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann so geführt werden, daß man nach dem Vermengen, bspw. Anröhren oder Anteigen, des ersten Teiles der zu quaternierenden Farbstoffbase die anschließende weitere bzw. restliche Quaternierungsreaktion unter kontinuierlicher Zugabe der weiteren Menge an Farbstoffbase, Säureakzeptor und Alkylierungsmittel durchführt.

Das Verhältnis der Menge des Löse- bzw. Verdünnungsmittels zu der zunächst zugesetzten Teilmenge an Farbstoffbase hängt von der Lösungsfähigkeit des gebildeten alkylierten Farbstoffsatzes in dem Löse- bzw. Verdünnungsmittel ab. Dies ist zwar von Farbstoff zu Farbstoff verschieden und ist auch abhängig von dem gewählten Lösemittel, kann jedoch durch Vorversuche leicht ermittelt werden. Hierbei ist es nicht erforderlich, daß das gebildete alkylierte Farbstoffsatz sich vollständig in dem Lösemittel löst; es kann auch mit diesem als Emulsion vorliegen, wobei es wichtig ist, daß das gebildete alkylierte Farbstoffsatz sich als öliges Produkt abscheidet und nicht in die kristalline Form übergeht.

In der Regel verwendet man pro 10 Gewichtsteile Lösemittel 3 bis 9 Teile Farbstoffbase. Die anfänglich zur Quaternierung und zur Anteigung des Reaktionsgemisches dienende Teilmenge an Farbstoffbase beträgt in der Regel zwischen 10 und 50% der für den Ansatz vorgesehenen Gesamtmenge.

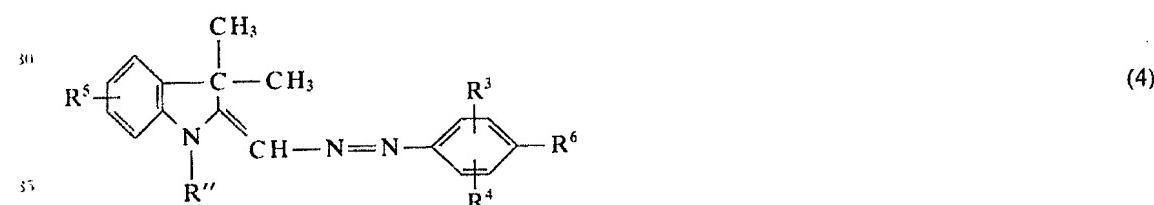
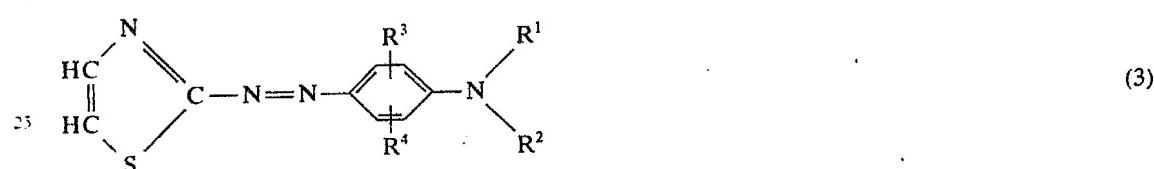
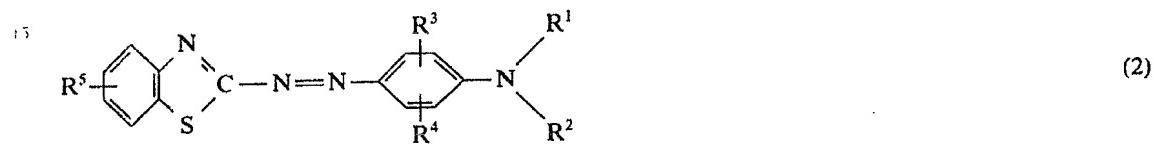
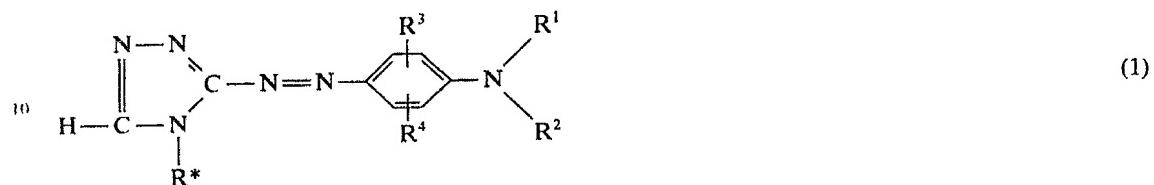
Die nach dieser Verfahrensweise erhältlichen hochkonzentrierten, meist viskosen, wäßrigen bzw. wäßrig-organischen Lösungen von quaternierten Farbstoffen können anschließend mit Wasser oder mit den hierfür üblichen organischen, mit Wasser mischbaren oder in Wasser löslichen Lösemitteln oder mit Mischungen solcher Medien in flüssige, handelsübliche Farbstoffpräparationen, die auf die gewünschte Farbstärke eingestellt werden, übergeführt werden.

Organische, mit Wasser mischbare Lösemittel, die in dem erfundungsgemäßen Verfahren zusammen mit Wasser als Reaktionsmedium dienen, sind beispielsweise ein- und mehrwertige aliphatische Alkohole, wie Alkanole von 1 bis 4 C-Atomen, Glykole von 2 bis 5 C-Atomen, die üblichen Derivate solcher Glykole, wie deren niedrige Alkylether, und vor allem organische Säuren, wie niederaliphatische Carbonsäuren, vor allem Essigsäure. Bei der Quaternierungsreaktion können auch übliche Zusätze, wie Amine, beispielsweise Alkylamine und Alkanolamine, so insbesondere Isopropyl- und Diisopropylamine, zugegeben werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren schließt Alkylierungsschritte mit ein, die vor oder während der Quaternierung ablaufen. Solche Alkylierungsschritte treten dann auf, wenn man von Farbstoffbasen ausgeht, in denen mindestens ein Alkylrest eingeführt wird, wie beispielsweise Farbstoffbasen mit dem Triazol-Rest. Bevorzugt sind solche Farbstoffbasen als quaternierbare Ausgangsverbindungen, die das quaternierbare Stickstoffatom im heterocyclischen Ring des Chromophors enthalten; es können aber auch Farbstoffbasen eingesetzt werden, die quaternierbare Aminogruppen als Substituenten am aromatischen System oder über aliphatische Seitenketten gebunden besitzen. Die Ausgangs-Farbstoffbase können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, so

beispielsweise den Farbstoffbasen der Monoazo-, Disazo- und Polyazo-Reihe, der Methin-, Azamethin- und Diazamethin-Reihe sowie der Nitro-, Phthalocyanin-, Anthrachinon- und Chinophthalon-Reihe. Solche Ausgangsfarbstoffbasen sind in der Literatur zahlreich beschrieben.

Bevorzugt sind Ausgangs-Farbstoffbasen, die der allgemeinen Formel (1), (2), (3) und (4), hiervon insbesondere der allgemeinen Formel (1), entsprechen:



In diesen bedeuten:

R\* ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Carbamoyl, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, Carbophenoxy, Hydroxy, Cyan, Chlor und Phenyl substituiert sein kann,

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe, ein Chloratom oder einen Phenylrest substituiert sein kann,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch eine Cyangruppe, eine Hydroxygruppe, ein Chloratom oder einen Phenylrest substituiert sein kann, oder

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom einen Piperidin- oder Morphinoliring,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Chloratom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methoxygruppe und Ethoxygruppe,

R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Chloratom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methoxygruppe und Ethoxygruppe,

R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, wie Chloratom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methoxygruppe und Ethoxygruppe,

R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Cyan, Hydroxy oder Carbamoyl substituiert sein kann, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Cyan, Hydroxy oder Carbamoyl substituiert sein kann, oder ein Rest der Formel  $-O-CH_2-CH_2-NR' R^2$  mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der obengenannten Bedeutung,

R'' eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Cyan, Carbamoyl oder Phenyl substituiert sein kann.

Die einzelnen Formelglieder können zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen.

Bevorzugt ist R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe oder eine  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\beta$ -Cyanooethyl-, Benzyl- oder Phenethyl-Gruppe. Bevorzugt ist R<sup>2</sup> eine Methyl- oder Ethylgruppe oder eine  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\beta$ -Cyanooethyl-, Benzyl- oder Phenethyl-Gruppe.

R\* ist bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe oder eine der nachstehend genannten substituierten Alkylgruppen. Sofern R\* eine substituierte Alkylgruppe ist, ist diese beispielsweise eine  $\beta$ -Carbamoylethyl-,  $\beta$ -Carboxymethoxyethyl-,  $\beta$ -Carboxyethyl-,  $\beta$ -Carbophenoxyethyl-,  $\beta$ -Hydroxy-propyl-,  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -hydroxy-propyl-

oder  $\beta$ -Hydroxy-butyl-Gruppe, insbesondere jedoch eine  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\beta$ -Cyano-ethyl-, Benzyl- oder Phenethyl-Gruppe.

Bevorzugt ist  $R''$  die Methyl- oder Ethylgruppe.

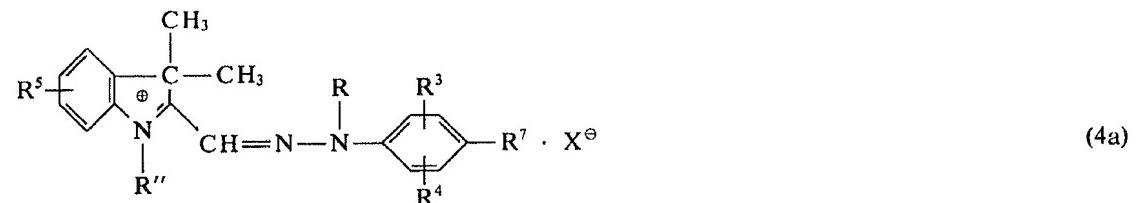
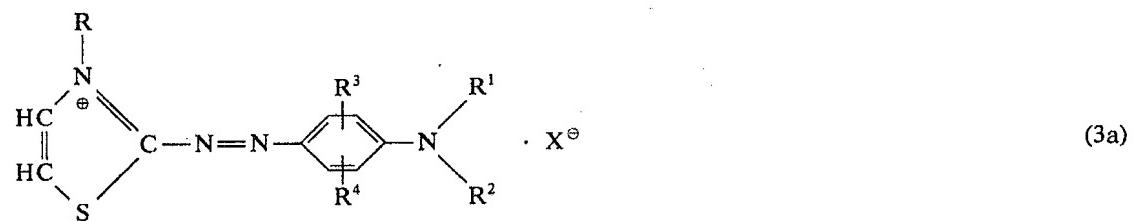
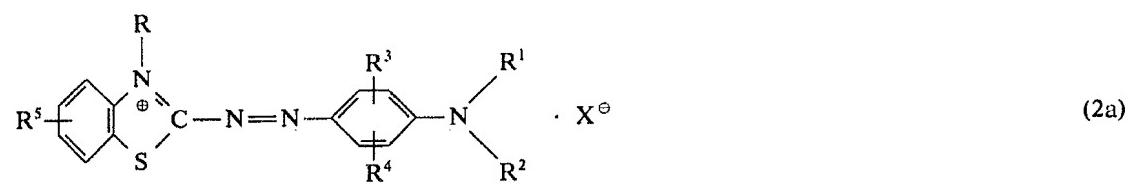
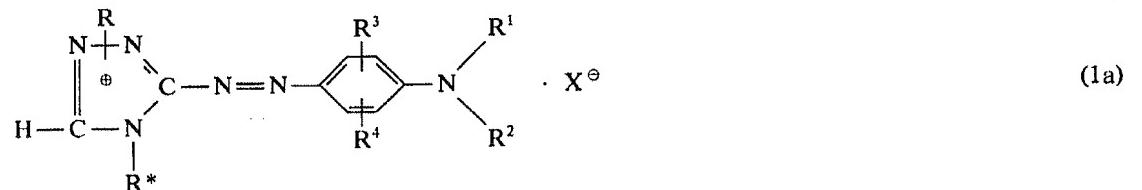
Alkylierungs- und Quaternierungsagentien sind die üblichen und bekannten Alkylierungsmittel, wie beispielsweise Toluolsulfonsäuremethylester und Toluolsulfonsäureethylester, Ethylenoxid, Propylenoxid und Acrylamid, insbesondere jedoch Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Da bei den Alkylierungs- und Quaternierungsreaktionen Säure frei wird, wird das erfundungsgemäße Verfahren analog der bekannten Quaternierungs- und Alkylierungsreaktionen unter Zusatz und in Gegenwart von Säureakzeptoren durchgeführt. Sofern man in einem wäßrigen oder wäßrig-organischen Medium arbeitet, führt man die Umsetzung bei einem pH-Wert zwischen 3 und 10 durch. Als Alkylierungs- und Quaternierungstemperatur wählt man einen Temperaturbereich zwischen 20 und 100°C, bevorzugt zwischen 25 und 50°C.

Das Alkylierungs- und Quaternierungsmittel wird in der Regel in leichtem Überschuß, bezogen auf das zu alkylierende bzw. quaternierende Stickstoffatom, eingesetzt. In der Regel verwendet man pro alkylierendes bzw. quaternierendes Stickstoffatom die 1,2- bis 2,5-fach äquivalente Menge an dem Alkylierungsmittel, bezogen auf das zu alkylierende Stickstoffatom.

Säurebindende Mittel (Säureakzeptoren), die bei dem erfundungsgemäße Verfahren während der Alkylierungsreaktion verwendet werden, sind beispielsweise basische Oxide und Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie des Zinks und Magnesiums, so beispielsweise Magnesiumoxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumacetat und Zinkoxid.

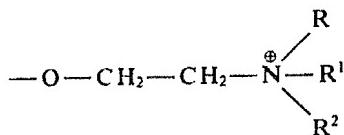
Da bevorzugte Alkylierungs- und Quaternierungsmittel Dimethylsulfat und Diethylsulfat sind, gelangt man mit den Farbstoffbasen entsprechend den Formeln (1) bis (4) bevorzugt zu dem der allgemeinen Formel (1a), (2a), (3a) bzw. (4a) entsprechenden quaternierten Farbstoff



in welchen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^*$  und  $R''$  die obengenannten Bedeutungen haben,  $R^*$  jedoch nicht für ein Wasserstoffatom steht,

$R$  die Methyl- oder Ethylgruppe ist und

$R''$  ebenfalls jeweils bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeuten,  $R^7$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Cyan, Hydroxy oder Carbamoyl substituiert sein kann, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Cyan, Hydroxy oder Carbamoyl substituiert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



mit R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der obengenannten Bedeutung ist und X(=) das Methosulfat- oder Ethosulfat-Anion bedeutet.

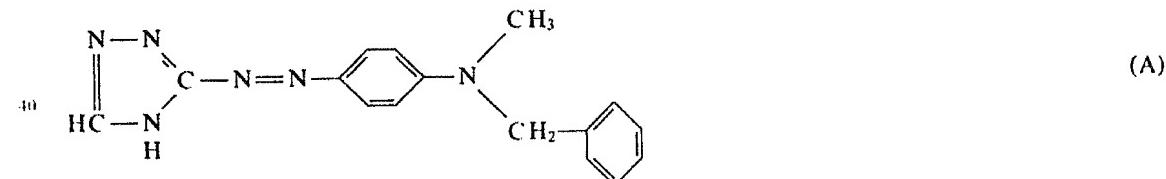
Überschüssiges Alkylierungsmittel, wie beispielsweise die Dialkylsulfate, werden nach der Quaternierungsreaktion in ähnlicher Weise zerstört, so nach Zusatz von Säure im sauren Medium durch Erhitzen des Reaktionsansatzes auf 50 bis 80°C. Die besonderen Vorteile des neuen, erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die apparativen Anforderungen für dieses Verfahren gering sind, da die Herstellung in einem einzigen Reaktionsraum, zum Beispiel einem üblichen Rührkessel, durchgeführt werden kann, weiterhin daß eine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes nicht erforderlich ist, da die erhaltenen konzentrierten Lösungen der quaternierten Farbstoffe direkt oder nach Zusatz von hierfür üblichen und geeigneten Lösemitteln, wie Essigsäure, Ameisensäure, Ethylenglykol, Methylglykol, Ethylglykol, Milchsäure und Benzylalkohol, zu Färbepräparationen eingesetzt werden können, des weiteren daß kein Abwasser anfällt und die Farbstofflösungen chloridfrei sind, wodurch Korrosionen der Färbeapparaturen bei Anwendung der erhaltenen Farbstofflösungen vermieden werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Lösungen der quaternierten Farbstoffe stellen, gegebenenfalls nach Zusatz hierfür üblichen Lösemittel oder anderer Hilfsmittel, gebrauchsfertige, sehr gut lagerstabile Flüssigpräparate dar, die mit anderen Flüssigkeitsgemischen mischbar sind. Sie können mit Wasser in jedem Verhältnis verdünnt werden und dienen in dieser Form zum Färben oder Bedrucken der verschiedensten Materialien, beispielsweise Papier, Leder, tannierter Baumwolle, Wolle, Seide und insbesondere von Materialien aus sauer modifizierten Synthesefasern, wie sauer modifizierten Polyester-, Polyamid-, Polyurethan- und Polypropylenfasern, insbesondere von sauer modifizierten Polyacrylnitrilfasern, nach den dafür infrage kommenden Färbeverfahren einschließlich dem Gelfärbeverfahren.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Teile sind Gewichtsteile und Prozentangaben entsprechen Gewichtsprozenten, sofern nicht anders vermerkt. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Kilogramm zu Liter.

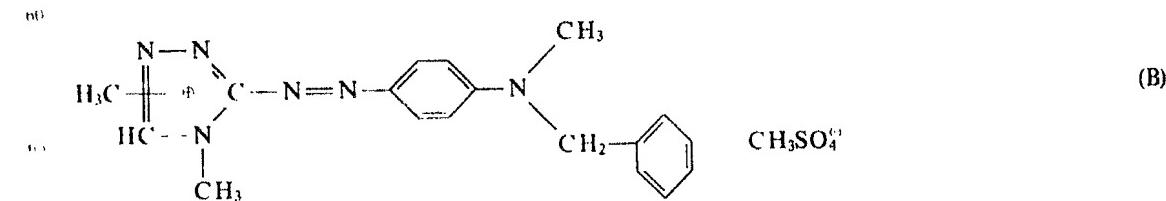
#### Beispiel 1

In 125 Teile Wasser werden zunächst 4,5 Teile Magnesiumoxid und 50 Teile der Azoverbindung der Formel (A)



- (die durch Diazotierung von 3-Amino-1,2,4-triazol und Kupplung mit N-Methyl-N-benzyl-anilin hergestellt wird) unter Röhren eingetragen. In diese Suspension gibt man bei 25 bis 45°C innerhalb von etwa 15 Minuten unter weiterem Röhren allmählich 35 Volumenteile (= 46,4 Teile) Dimethylsulfat. Man röhrt noch 2 bis 3 Stunden bei 35 bis 45°C bis zur vollständigen Umsetzung des Dimethylsulfats nach. In das so erhaltene ölige Reaktionsgemisch trägt man unter Röhren weitere 96 Teile der Azoverbindung der Formel (A) und 10 Teile Magnesiumoxid ein. Unter schwacher Außenkühlung werden bei einer Temperatur zwischen 35 und 45°C unter Röhren weitere 85 Volumenteile (= 112,6 Teile) Dimethylsulfat allmählich zugegeben; der Quaternierungsansatz wird bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Reaktion weitergerührt. Sodann werden 70 Teile Eisessig zugegeben und das überschüssige Dimethylsulfat durch Erhitzen des Reaktionsansatzes bei 60 bis 70°C während 2 bis 3 Stunden hydrolysiert. Der Ansatz wird sodann auf etwa 20°C abgekühlt; mit 25%iger wäßriger Ammoniaklösung wird ein pH-Wert von 2 eingestellt. Man röhrt eine Stunde nach und filtriert sodann von eventuellen festen Rückständen ab; das Reaktionsgefäß wird portionsweise mit insgesamt 50 Teilen einer 50%igen wäßrigen Essigsäure ausgespült und mit dem Filtrat vereinigt.

Es werden 530 Teile einer hochkonzentrierten Lösung des Farbstoffes der Formel (B)

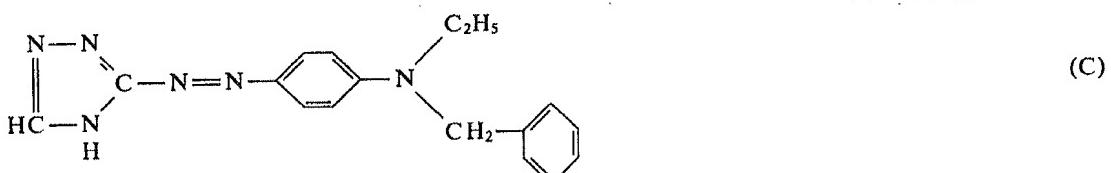


die gebrauchsfertig und lagerstabil ist. Sie kann mit wäßriger Essigsäure auf eine geringere Farbstoffkonzentration verdünnt werden.

Versucht man, die oben beschriebene konzentrierte Flüssigkeinstellung in nur einem Quaternierungsschritt herzustellen, so klumpt die Ausgangsverbindung (A) gleich zu Beginn der Quaternierung zu einem nicht mehr rührfähigen Gemisch, so daß eine vollständige Quaternierung nicht möglich ist.

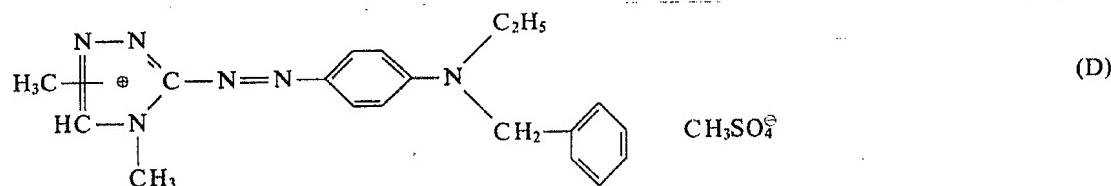
### Beispiel 2

In 65 Teilen Wasser werden unter Rühren zunächst 26,5 Teile der Azoverbindung der Formel (C)



(die durch Diazotierung von 3-Amino-1,2,4-triazol und Kupplung mit N-Ethyl-N-benzyl-anilin hergestellt wird) suspendiert. 9,4 Teile Natriumhydrogencarbonat werden zugegeben und anschließend bei einer Temperatur zwischen 25 und 45°C langsam und unter Rühren 17,5 Volumenteile (= 23,2 Teile) Dimethylsulfat. Man röhrt den Ansatz bei 35 bis 45°C noch 2 bis 3 Stunden nach, bis das Dimethylsulfat vollkommen verbraucht ist. Das ölige Reaktionsgemisch wird unter Rühren mit weiteren 50 Teilen der Azoverbindung (C) und 20,8 Teilen Natriumhydrogencarbonat versetzt. In das so erhaltene gut rührfähige Reaktionsgemisch gibt man unter Rühren bei 35 bis 45°C langsam weitere 37,5 Volumenteile Dimethylsulfat hinzu und röhrt den Quaternierungsansatz noch 1 Stunde nach. Nach Zugabe von 35 Teilen Eisessig wird überschüssiges Dimethylsulfat bei 60 bis 70°C während 2 bis 3 Stunden hydrolysiert. Der Ansatz wird sodann auf etwa 20°C abgekühlt und die Lösung, gegebenenfalls nach Zusatz von Filterkohle oder Kieselgur, durch Filtration geklärt. Das Reaktionsgefäß wird mit insgesamt 10 Teilen einer wäßrigen 50%igen Essigsäure nachgespült.

Es werden 272 Teile einer viskosen Lösung des Farbstoffes der Formel (D)



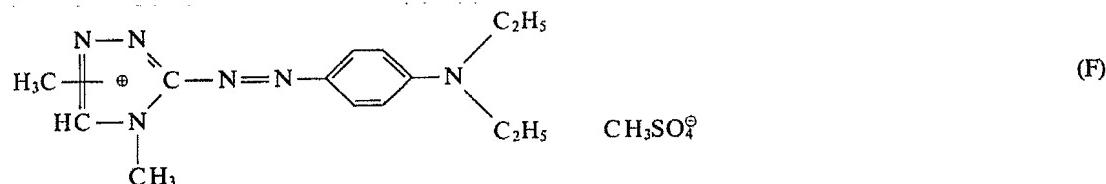
mit einem pH-Wert von 2,5 bis 2,9 erhalten. Diese Lösung kann beispielsweise mit 50%iger wäßriger Essigsäure auf 325 Teile verdünnt werden; hierdurch erhält man eine leicht gießfähige, lagerstabile Flüssigkeinstellung mit einem Gehalt an Farbstoff (D) von etwa 34%.

### Beispiel 3

21 Teile der Azoverbindung (E) aus 3-Amino-1,2,4-triazol als Diazokomponente und N,N-Diethyl-anilin als Kupplungskomponente werden bei etwa 20°C zusammen mit 2,25 Teilen Magnesiumoxid in 30 Teilen Wasser suspendiert. Unter Rühren gibt man allmählich innerhalb von 30 Minuten bei 25 bis 45°C unter schwacher Außenkühlung 17,5 Volumenteile Dimethylsulfat hinzu. Der Reaktionsansatz wird noch 2 Stunden bei 35 bis 45°C nachgeröhrt.

Zu diesem ölichen Reaktionsgemisch gibt man unter Rühren weitere 40 Teile der Azoverbindung (E) und 4,5 Teile Magnesiumoxid sowie danach innerhalb von 30 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 35 bis 45°C stetig 37,5 Volumenteile Dimethylsulfat. Der Quaternierungsansatz wird noch eine Stunde nachgeröhrt und nach Zugabe von 15 Teilen Eisessig während 2 bis 3 Stunden auf 60 bis 70°C erwärmt.

Es wird eine klare rote Lösung des Farbstoffes der Formel (F)



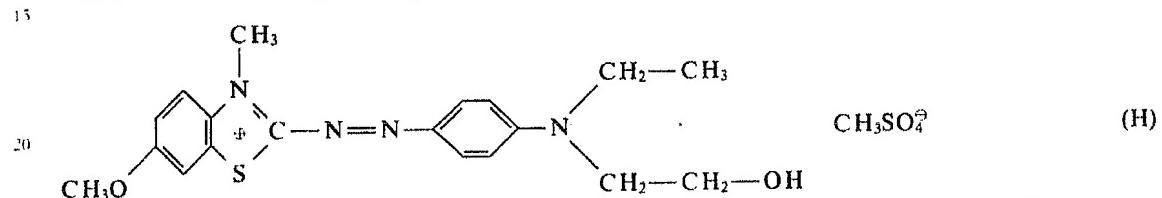
erhalten, die mit 50%iger wäßriger Essigsäure beispielsweise auf 230 Teile aufgefüllt und anschließend geklärt wird. Diese geklärte Farbstofflösung enthält den Farbstoff (F) zu etwa 42%; sie besitzt eine hohe Lagerstabilität und kann in üblicher Weise zur Herstellung von Färbebädern etc. und Verschnitten mit anderen kationischen Farbstofflösungen verwendet werden.

# 36 02 587

## Beispiel 4

66,5 Teile der Azoverbindung (G) aus 2-Amino-6-methoxy-benzthiazol als Diazokomponente und N-Ethyl-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilin als Kupplungskomponente werden in 133 Teilen Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 5 Teilen Natriumhydrogencarbonat gibt man unter Röhren bei 35 bis 45°C langsam 19,5 Volumenteile Dimethylsulfat hinzu und röhrt etwa 2 Stunden bei 35 bis 45°C nach, bis das gesamte Dimethylsulfat verbraucht ist.  
 In dieses Reaktionsgemisch werden unter Röhren bei 35 bis 45°C weitere 66,5 Teile der Ausgangs-Azoverbindung (G), 13,6 Teile Natriumhydrogencarbonat und sodann allmählich 40 Volumenteile Dimethylsulfat (= 53 Teile) zugegeben. Der Quaternierungsansatz wird noch 2 Stunden bei 35 bis 45°C nachgerührt, wobei der pH-Wert auf 1,5 abfällt. Nach Zugabe von 75 Teilen Eisessig röhrt man den Ansatz noch 2 Stunden bei 60 bis 70°C zur vollständigen Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats, kühlt die Lösung auf etwa 20°C ab, stellt mit 25%iger wässriger Ammoniaklösung einen pH-Wert von 2,0 ein, füllt mit wässriger 50%iger Essigsäure auf insgesamt 500 Teile auf und filtriert die Lösung anschließend.

Es wird eine etwa 36%ige Lösung des Farbstoffes der Formel (H)



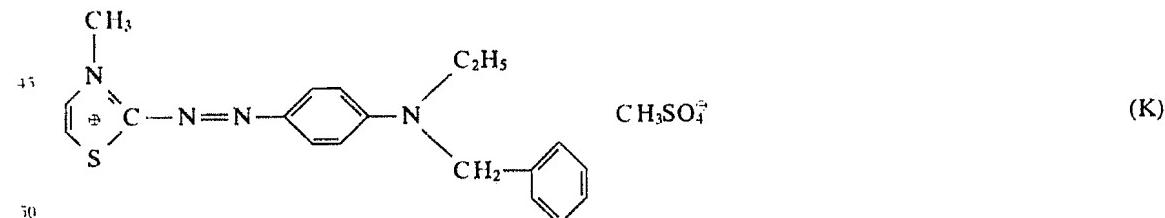
erhalten, die eine hohe Lagerstabilität aufweist und in üblicher Weise zur Herstellung von Färbeflossen verwendet werden kann.

## Beispiel 5

32 Teile der Azoverbindung (J) aus 2-Amino-thiazol als Diazokomponente und N-Ethyl-N-benzyl-anilin als Kupplungskomponente werden mit 2 Teilen Magnesiumoxid in 50 Teilen Wasser suspendiert. Unter Röhren gibt man bei 35 bis 45°C stetig innerhalb von 5 bis 10 Minuten 22 Volumenteile Dimethylsulfat hinzu und röhrt noch etwa 2 Stunden bei 35 bis 45°C bis zum vollständigen Umsatz des Dimethylsulfats weiter. Anschließend gibt man unter Röhren weitere 48,5 Teile der Azoverbindung (J) und 4,5 Teile Magnesiumoxid hinzu und versetzt das rührfähige Gemisch langsam bei 35°C innerhalb von etwa 10 Minuten mit 35 Volumenteilen Dimethylsulfat; man röhrt noch etwa 1 Stunde nach, wobei die Temperatur bis auf 50°C ansteigen kann, gibt 30 Teile Eisessig hinzu und erwärmt den Ansatz noch 2 Stunden bei 60 bis 70°C.

Die Lösung wird auf etwa 20°C abgekühlt und mit 70 Teilen einer 50%igen wässrigen Essigsäure verdünnt; mit einer wässrigen 25%igen Ammoniaklösung stellt man einen pH-Wert von 2,5 bis 3 ein und filtriert anschließend von wenigen ausgefallenen anorganischen Salzen ab. Das Reaktionsgefäß wird mit insgesamt 25 Teilen Eisessig ausgespült und mit dem Filtrat vereinigt, das sodann mit Wasser auf 347 Teile eingestellt werden kann.

Die so erhaltene Lösung des Farbstoffes der Formel (K)

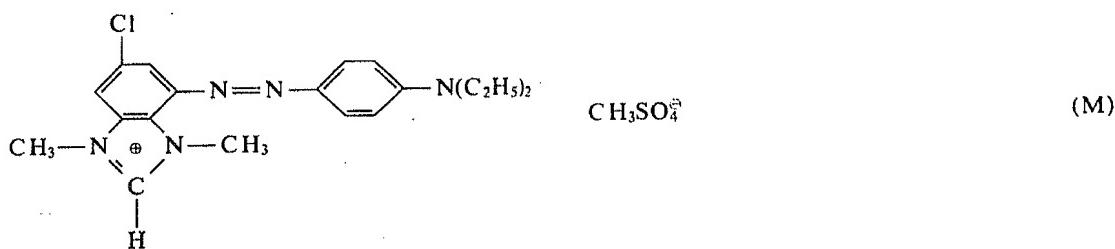


zu etwa 32,5%; sie zeigt eine hohe Lagerstabilität und kann in üblicher Weise zur Herstellung von Färbeflossen verwendet werden.

## Beispiel 6

34 Teile der Azoverbindung (L) aus 5-Chlor-7-amino-1-methyl-benzimidazol als Diazokomponente und N,N-Diethylanilin als Kupplungskomponente werden zusammen mit 2 Teilen Magnesiumoxid in 50 Teilen Wasser suspendiert. Innerhalb von etwa 15 Minuten gibt man allmählich bei 40 bis 50°C zunächst 20 Volumenteile Dimethylsulfat (= 26,5 Teile) hinzu und röhrt den Ansatz noch 2 Stunden bei 40 bis 50°C bis zur vollständigen Umsetzung des Dimethylsulfates nach. Sodann gibt man unter weiterem Röhren weitere 51,5 Teile der Ausgangs-Azoverbindung (L) und 4,5 Teile Magnesiumoxid hinzu, und in dieses gut rührfähige Reaktionsgemisch sodann bei 40 bis 50°C innerhalb von 30 Minuten stetig 50 Volumenteile Dimethylsulfat. Man röhrt den Quaternierungsansatz bei 40 bis 50°C bis zur vollständigen Quaternierung nach (die Quaternierungsreaktion kann hier, wie auch in den vorhergehenden Beispielen, dünnenschichtchromatographisch verfolgt werden); sie ist nach etwa 1 Stunde beendet. Nach Zugabe von 30 Teilen Eisessig wird überschüssiges Dimethylsulfat durch Erwärmen des Ansatzes auf 60 bis 70°C während 2 Stunden vollständig hydrolysiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und das Gefäß mit 10 Teilen Eisessig ausgespült.

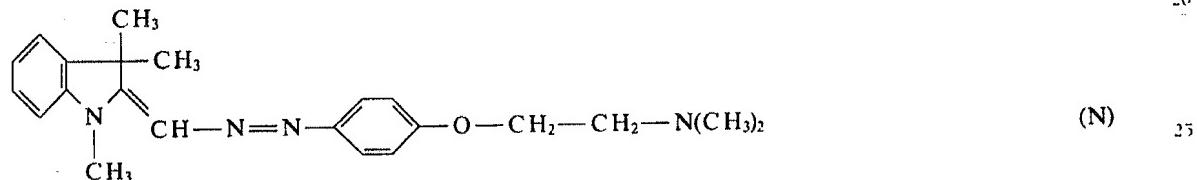
Das vereinigte Filtrat kann mit einer 50%igen wäßrigen Essigsäure auf etwa 285 Teile aufgefüllt werden.  
Diese Lösung enthält den Farbstoff der Formel (M)



zu etwa 41% und ist auch noch bei Temperaturen um 0°C lagerstabil.

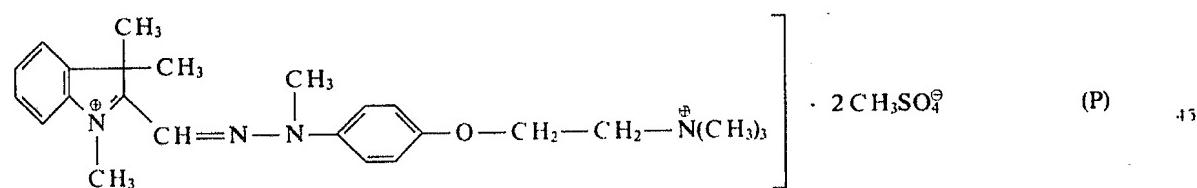
#### Beispiel 7

22 Teile der Azoverbindung der Formel (N)



(die durch Diazotierung von 1-(4'-Amino-phenoxy)-2-(N,N-dimethylamino)-ethan und Kupplung dieses Diazo-niumsalzes mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin hergestellt werden kann) werden zusammen mit 1,8 Teilen Magnesiumoxid in 35 Teilen Wasser suspendiert. Unter Rühren gibt man bei 40 bis 50°C unter Außenkühlung langsam 18 Volumenteile Dimethylsulfat hinzu und röhrt noch etwa 2 Stunden bei 50°C bis zur vollständigen Umsetzung des Dimethylsulfats nach. Sodann werden weitere 43 Teile der Azoverbindung (N) und 4,6 Teile Dimethylsulfat hinzugegeben, und dieses gut rührfähige Gemisch wird durch allmähliche Zugabe von 41,5 Magnesiumoxid hinzugegeben, und dieses gut rührfähige Gemisch wird durch allmähliche Zugabe von 41,5 Volumenteilen Dimethylsulfat innerhalb von etwa 1 Stunde bei 40 bis 50°C vollständig quaterniert. Überschüssiges Dimethylsulfat wird nach Zugabe von 75 Teilen etwa 80%iger wäßriger Essigsäure bei 60 bis 70°C während 2 Stunden vollständig hydrolysiert, die erhaltene Lösung bei 25°C geklärt, das Gefäß mit insgesamt 20 Teilen einer 50%igen wäßrigen Essigsäure nachgespült und die vereinigten Filtrate (etwa 262 Teile) mit einer 50%igen wäßrigen Essigsäure auf ein Gewicht von 280 Teilen eingestellt.

Die so erhaltene klare Lösung mit einem Gehalt von etwa 39% des Farbstoffes der Formel (P)

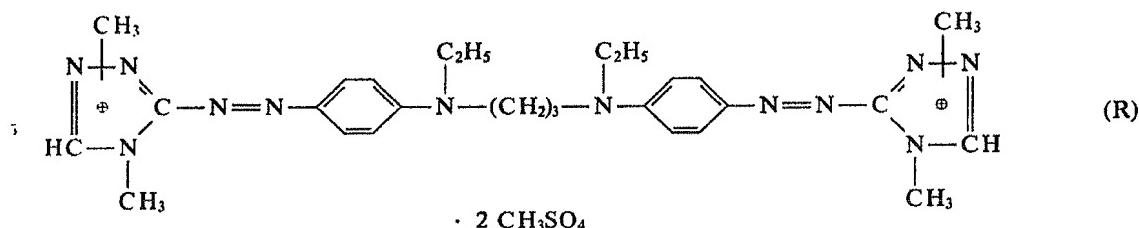


ist gut gießfähig und auch noch bei Temperaturen bis zu -5°C gut lagerstabil.

#### Beispiel 8

37,8 Teile der Disazoverbindung (Q) aus N,N'-Diethyl-N,N'-diphenyl-1,3-diamino-propan als bivalenter Kupplungskomponente und 3-Amino-1,2,4-triazol als zweifacher Diazokomponente werden zusammen mit 4,4 Teilen Magnesiumoxid in 80 Teilen Wasser suspendiert. Man gibt unter schwacher Außenkühlung bei einer Temperatur zwischen 25 und 48°C zunächst allmählich 33,6 Volumenteile Dimethylsulfat (= 44,5 Teile) hinzu und röhrt den Reaktionsansatz so lange bei einer Temperatur zwischen 30 und 45°C nach, bis kein Dimethylsulfat mehr nachweisbar ist. Sodann gibt man weitere 56 Teile der Disazoverbindung (Q) und 7 Teile Magnesiumoxid hinzu und versetzt dieses gut rührfähige Gemisch bei 30 bis 45°C unter schwacher Außenkühlung langsam mit weiteren 50 Volumenteilen Dimethylsulfat. Nach etwa 30 Minuten ist die Quaternierungsreaktion beendet. Man verdünnt den Ansatz mit 50 Teilen Eisessig, röhrt bei 60 bis 70°C etwa 2 Stunden bis zur vollständigen Hydrolyse des überschüssigen Dimethylsulfates, gibt sodann bei 25°C 25%ige wäßrige Ammoniaklösung bis auf einen pH-Wert von 2,5 zu, klärt die Lösung, spült das Reaktionsgefäß mit insgesamt 20 Teilen Eisessig aus und vereinigt die Filtrate.

Die erhaltene Lösung des Farbstoffes der Formel (R)

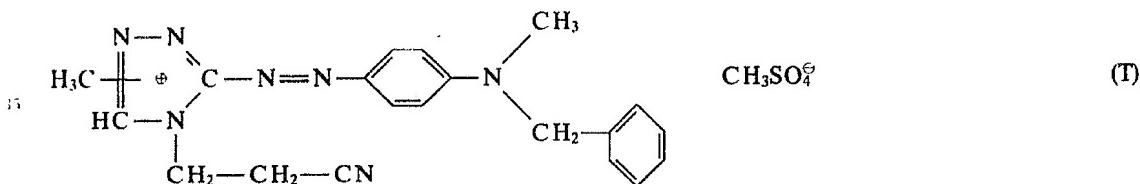


kann mit 50%iger wäßriger Essigsäure beispielsweise auf ein Gemisch von 440 Teilen aufgefüllt werden. In dieser Lösung ist der Farbstoff (R) zu etwa 34% gelöst enthalten; sie ist sehr lagerstabil und eignet sich in üblicher Weise zur Herstellung von wäßrigen Färbeblöten.

15 Beispiel 9

53,5 Teile der Azoverbindung (S) mit 3-Amino-4-(β-cyanoethyl)-1,2,4-triazol als Diazokomponente und N-Methyl-N-benzyl-anilin als Kupplungskomponente werden zusammen mit 2,6 Teilen Magnesiumoxid in 124 Teilen Wasser suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren bei 30 bis 45°C stetig innerhalb von 15 bis 20 Minuten mit 15,8 Volumenteilen Dimethylsulfat versetzt. Der Ansatz wird noch 2 Stunden bei 35 bis 45°C nachgerührt. Sodann werden weitere 119 Teile der Azoverbindung (S) und 3 g Magnesiumoxid eingetragen und die so erhaltene, rührfähige Suspension bei 35 bis 45°C innerhalb von 30 Minuten langsam mit weiteren 60 Volumenteilen Dimethylsulfat versetzt. Der Ansatz wird noch 1 bis 2 Stunden bis zur Beendigung der Quaternierungsreaktion bei einer Temperatur von 35 bis 45°C nachgerührt, anschließend mit 68 Teilen Essigsäure versetzt, auf 60 bis 70°C erwärmt und bis zur vollständigen Hydrolyse des überschüssigen Dimethylsulfates innerhalb dieses Temperaturbereiches noch 2 bis 3 Stunden nachgerührt. Nach Abkühlen auf 25 bis 30°C wird mit 25%iger wäßriger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt und der Ansatz noch eine Stunde bei 20°C nachgerührt und geklärt. Das Reaktionsgefäß wird mit 55 Teilen einer 50%igen wäßrigen Essigsäure ausgespült und die Filtrate vereinigt.

30 Man erhält etwa 525 Teile einer konzentrierten Farbstofflösung des Farbstoffes der Formel (T)

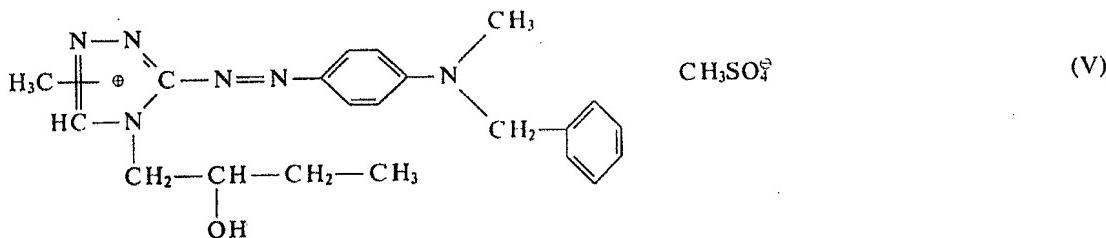


die eine hohe Lagerstabilität besitzt und in üblicher Weise zur Herstellung von wäßrigen Färbeblöten dieses Farbstoffes verwendet werden kann, mit denen auf Polyacrylnitrilfasermaterialien hochlichtechte und naßechte rote Färbungen erhältlich sind.

Beispiel 10

55,5 Teile der Azoverbindung (U) mit 3-Amino-1-(β-hydroxy-n-butyl)-1,2,4-triazol als Diazokomponente und N-Methyl-N-benzyl-anilin als Kupplungskomponente werden zusammen mit 2,6 Teilen Magnesiumoxid in 124 Teilen Wasser suspendiert. Die Suspension wird unter Rühren bei 30 bis 45°C stetig innerhalb von 15 bis 20 Minuten mit 15,8 Volumenteilen Dimethylsulfat versetzt. Der Ansatz wird noch 2 Stunden bei 35 bis 45°C nachgerührt. Sodann werden weitere 125,8 Teile der Azoverbindung (U) und 3 g Magnesiumoxid eingetragen und die so erhaltene, rührfähige Suspension bei 35 bis 45°C innerhalb von 30 Minuten langsam mit weiteren 60 Volumenteilen Dimethylsulfat versetzt. Der Ansatz wird noch 1 bis 2 Stunden bis zur Beendigung der Quaternierungsreaktion bei einer Temperatur von 35 bis 45°C nachgerührt, anschließend mit 68 Teilen Essigsäure versetzt, auf 60 bis 70°C erwärmt und bis zur vollständigen Hydrolyse des überschüssigen Dimethylsulfates innerhalb dieses Temperaturbereiches noch 2 bis 3 Stunden nachgerührt. Nach Abkühlen auf 25 bis 30°C wird mit 25%iger wäßriger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt und der Ansatz noch eine Stunde bei 20°C nachgerührt und geklärt. Das Reaktionsgefäß wird mit 55 Teilen einer 50%igen wäßrigen Essigsäure ausgespült und die Filtrate vereinigt.

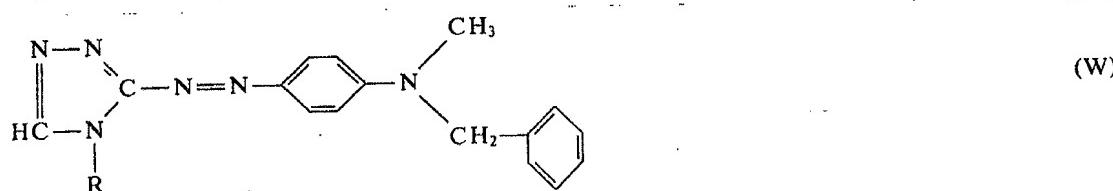
60 Man erhält etwa 532 Teile einer konzentrierten Farbstofflösung des Farbstoffes der Formel (V)



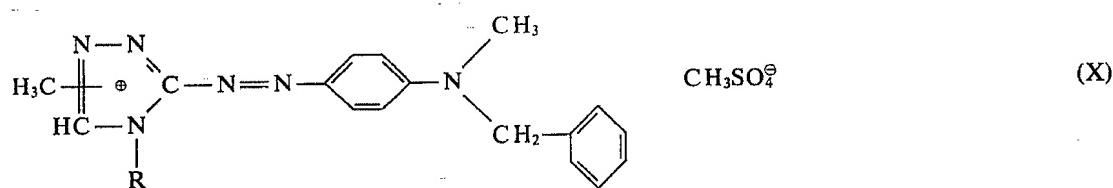
die eine hohe Lagerstabilität besitzt und in üblicher Weise zur Herstellung von wässrigen Färbeflossen dieses Farbstoffes verwendet werden kann, mit denen auf Polyacrylnitrilfasermaterialien hochlichtechte und naßechte rote Färbungen erhältlich sind.

## Beispiel 11

Verfährt man gemäß der Verfahrensweise des Beispieles 9 oder 10, setzt jedoch anstelle der dort verwendeten Ausgangsverbindungen (S) bzw. (U) eine konstitutionell ähnlich gebaute Azoverbindung entsprechend einer allgemeinen Formel (W)



(in welcher R die Methyl-, Ethyl-,  $\beta$ -Carbamoyl-ethyl-,  $\beta$ -Carboxy-ethyl-,  $\beta$ -Hydroxy-ethyl-,  $\beta$ -Hydroxy-n-propyl-, oder die  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -hydroxy-n-propyl-Gruppe oder eine  $\beta$ -Carbalkoxy-ethyl-Gruppe mit 2 bis 5 C-Atomen in der Carbalkoxygruppe bedeutet) in äquivalenter Menge ein, so erhält man ebenfalls konzentrierte wässrige Lösungen des entsprechenden quartären Azofarbstoffes entsprechend einer allgemeinen Formel (X)



(mit R der für Formel (W) genannten Bedeutung), die eine hohe Lagerstabilität besitzen und in üblicherweise zu Färbeflossen des Quartärfarbstoffes zur Herstellung von echten Färbungen auf Polyacrylnitrilfasermaterialien weiterverarbeitet werden können.

## Beispiel 12

In 29 Teile Wasser von 30°C werden kontinuierlich 58,4 Teile der Azoverbindung (A), 5,5 Teile Magnesiumoxid und 53,2 Teile Dimethylsulfat gleichmäßig über einen Zeitraum von 60 bis 90 Minuten eingetragen; hierbei stellt sich eine Temperatur von etwa 35°C ein. Danach versetzt man mit einigen Teilen Essigsäure und erhitzt das Gemisch 2 Stunden bei 60 bis 70°C.

Nach Abkühlen erhält man eine hochkonzentrierte Farbstofflösung des quartären Farbstoffes (B). Durch Zugabe von wässriger Essigsäure und durch Filtration ergeben sich gebrauchsfertige Flüssigkeinstellungen.

55

60

65

**- Leerseite -**